



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Patent Application of  
FURUKAWA, Akira

Confirmation No. 5249  
Atty. Docket No. 46276

Appln. No.: 10/073,187

Group Art Unit: 1752  
Examiner: Ashton, R.

Filed: February 13, 2002

Title: LIGHT SENSITIVE COMPOSITION AND LIGHT  
SENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

RECEIVED  
OCT 28 2003  
TC 1700

\* \* \* \* \*

October 23, 2003

**SUBMISSION OF PRIORITY CLAIM AND PRIORITY DOCUMENT**  
**IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

It is respectfully requested that under the provisions of 35 U.S.C. 119/365, this application be given the benefit of the foreign filing date of the following, a certified copy of which is submitted herewith:

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
040740/2001	Japan	February 16, 2001

Respectfully submitted,

Manelli Denison & Selter, PLLC

By Paul E. White, Jr.

Paul E. White, Jr.  
Reg. No. 32,011  
Tel. No.: (202) 261-1050  
Fax No.: (202) 887-0336

2000 M Street, N.W.  
Seventh Floor  
Washington, D.C. 20036  
(202) 261-1000

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-040740

[ST.10/C]:

[JP2001-040740]

出 願 人

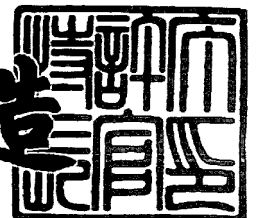
Applicant(s):

三菱製紙株式会社

2002年 2月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3005819

【書類名】 特許願

【整理番号】 05P3147-01

【提出日】 平成13年 2月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社  
                                内

    【氏名】 古川 彰

【特許出願人】

    【識別番号】 000005980

    【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

    【代表者】 恩田 怡彦

    【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005289

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性組成物および感光性平版印刷版材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマー、有機ホウ素塩、及びヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】 更にエチレン性不飽和化合物を含有する請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項3】 前記有機ホウ素塩を380nmから1300nmの波長域において増感する増感色素を含有する請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項4】 更にトリハロアルキル置換化合物を含有する請求項1、2または3に記載の感光性組成物。

【請求項5】 前記トリハロアルキル置換化合物が、トリハロメチル基を有する含窒素複素環化合物またはトリハロメチルスルホニル化合物である請求項4に記載の感光性組成物。

【請求項6】 上記請求項のいずれか1つに記載の感光性組成物を利用したことを特徴とする感光性平版印刷版材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感光性組成物に関し、更にこれを利用した感光性平版印刷版材料に関する。更に詳しくは、レーザーを用いて画像形成可能な感光性組成物および感光性平版印刷版材料に関する。更に、プリント配線基板作成用レジストや、カラーフィルター、蛍光体パターンの形成等に好適な感光性組成物に関する。また、特に750nm以上の近赤外光から赤外光の波長範囲にある光に感度を有するネガ型の感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】

紫外光露光により感光し、画像形成を行う従来からの感光性樹脂およびこれを

利用した平版印刷版に加えて、可視光領域の光に対する感度を大幅に向上させた高感度の感光性樹脂系が開発され、アルゴンイオンレーザー（488 nm）やF D-Y A G（532 nm）等の光源を利用し、これらレーザーによる直接描画、製版が可能な系が実用化されている。これらは、光重合開始剤と色素増感剤および重合性化合物を有し、色素増感剤が吸収した光エネルギーを光重合開始剤のラジカル開裂に利用し、発生するラジカルによる重合性化合物の重合を利用するものである。

## 【0003】

露光光源として可視光レーザー以外に、750 nm以上の領域に発光する高出力半導体レーザーやY A Gレーザー等が光源として利用されるようになり、これら光源の出力に合わせた感光材料およびこれを利用した印刷版の開発が盛んに行われるようになってきた。

## 【0004】

上記の光重合系を構成する光重合開始剤と増感剤の具体的な組み合わせについては、例えば有機ホウ素アニオンとカチオン色素の組み合わせが特開昭62-143044号、同62-150242号、特開平5-5988号、特開2000-89455号公報等に記載されている。光重合開始剤の他の例としては、チタノセン化合物と増感剤の組み合わせについて特開昭63-221110号公報などに見られる。さらに、トリハロアルキル置換トリアジン化合物とシアニン色素の組み合わせについては特開平2-189548号公報等に見られ、ヘキサアールビイミダゾール化合物と色素の組み合わせについては特開平1-279903号公報などに記載されている。

## 【0005】

しかしながら、上記のような種々の光重合系においても、未だ十分な感度が安定的に得られていないのが現状である。従って、安定的に高い感度が得られる感光性組成物が待望されている。特に、上記したような各種レーザー露光（走査露光）に対応できる高感度な感光材料及び平版印刷版が望まれている。

## 【0006】

また、上記したような感光性組成物の別の課題として、例えば平版印刷版に適

用した場合、保管経時によって印刷時に非画像部の地汚れが発生しやすいという問題があった。

【0007】

また一方、感光性組成物の保存安定性のために酸化防止剤としてヒンダードアミン系化合物を用いることが、特開平8-297364号、同平9-244233号、同平9-244234号、同平11-52575号、同2000-214580号公報等に記載されている。しかしながら、上記特開には本発明の構成は記載されておらず、また本発明の組み合わせによって感度が向上することは知られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、十分な感度を有する感光性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、レーザー露光等の走査露光に対応できる高い感度を持つ感光性組成物を提供することにある。更に本発明の目的は、高感度で、かつ保存経時後の地汚れの発生のない平版印刷版を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマー、有機ホウ素塩、及びヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とする感光性組成物によって達成された。

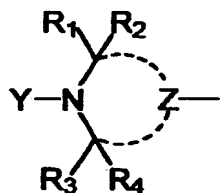
【0010】

【発明の実施形態】

本発明に於けるヒンダードアミン系化合物としては、詳細には分子内に化1に示す構造単位を少なくとも1つ有する化合物がその代表例として挙げられる。

【0011】

## 【化 1】

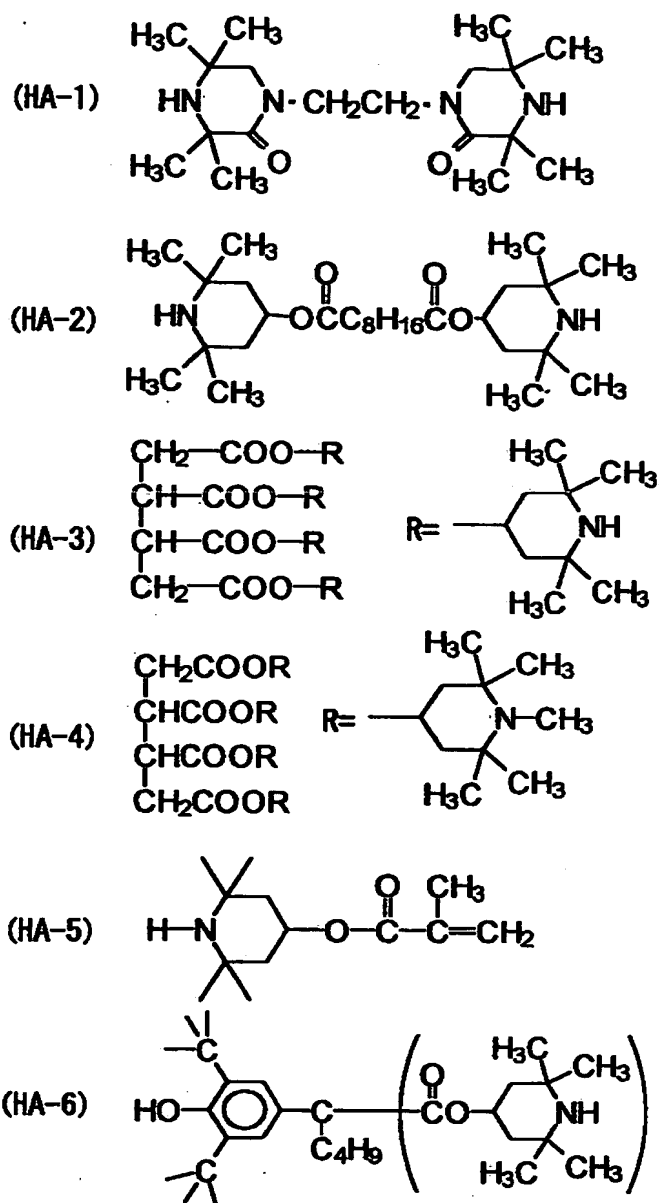


## 【0012】

化1において $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子またはアルキル基、アリール基を表し、Zは含窒素脂環を構成するに必要な原子団を表す。Yは水素原子、アルキル基または有機残基を表す。 $R_1$ 及び $R_2$ の内、或いは $R_3$ 及び $R_4$ の内、その一つはZに組み込まれて二重結合を与えていても良い。 $R_1 \sim R_4$ の好ましい例は炭素数1～6のアルキル基である。好ましい含窒素脂環構造としては、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、ピロリジン、イミダゾリジン、オキサゾリジン、チアゾリジン、セレナゾリジン、ピロリン、イミダゾリン、イソインドリン、テトラヒドロイソキノリン、テトラヒドロピリジン、ジヒドロピリジン、ジヒドロイソキノリン、オキサゾリン、チアゾリン、セレナゾリン、ピロール等が挙げられる。特に好ましい例はピペリジン、ピペラジンおよびピロリジンである。上記一般式化1で示される構造単位を有するヒンダードアミン系化合物として特に好ましい例を以下に示す。

## 【0013】

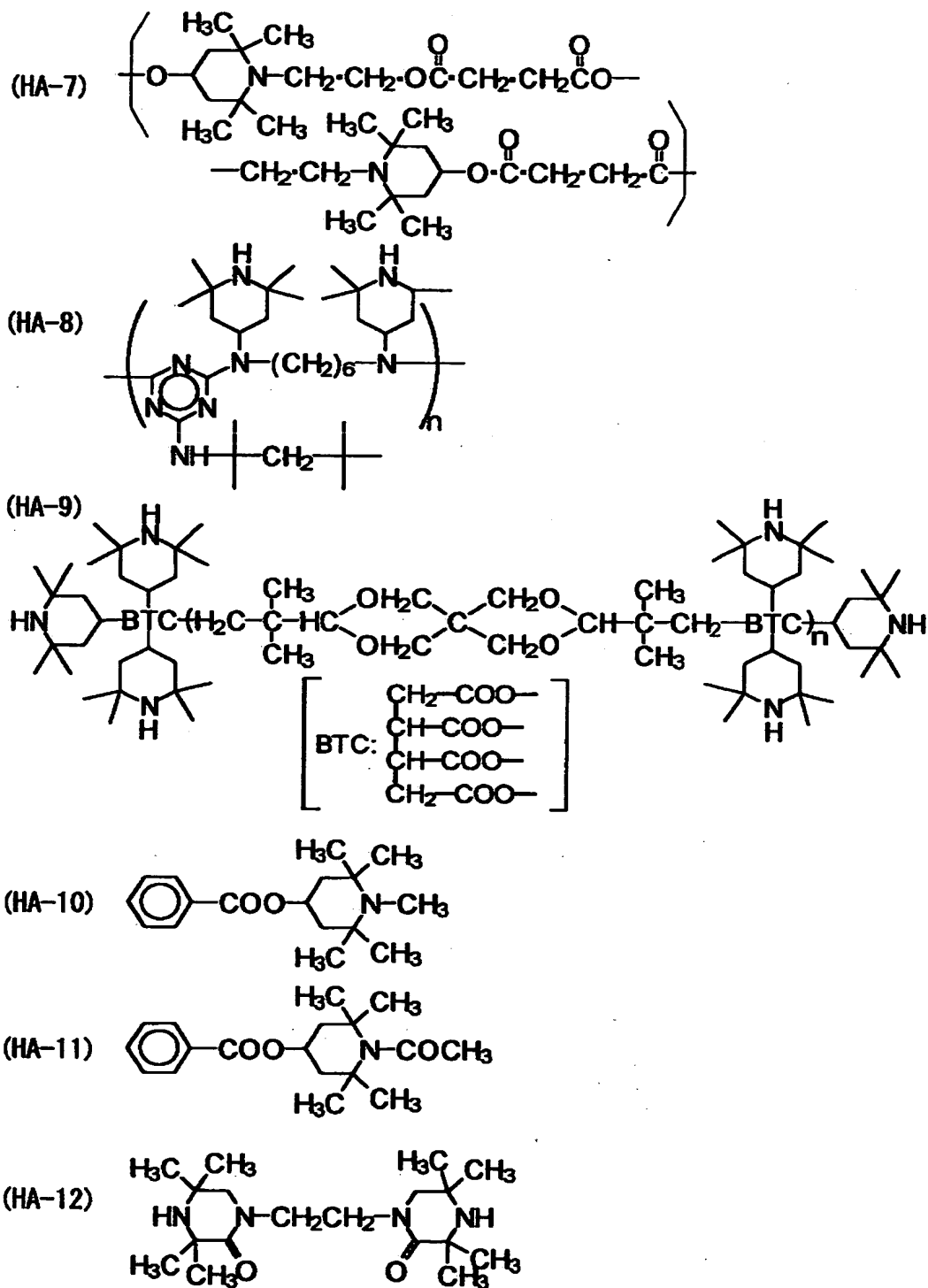
【化 2】



【 0 0 1 4 】



【化 3】



【0015】

本発明が対象とする感光性組成物、即ち、側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマー、光重合開始剤で

ある有機ホウ素塩、及び上記のヒンダードアミン系化合物を組み合わせることによって感光材料の感度が十分に増大することを見出したものである。また、上記のヒンダードアミン系化合物の添加によって、保存経時による地汚れのない高耐刷力の平版印刷版が得られることが分かった。

## 【 0 0 1 6 】

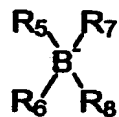
感光性組成物中に含まれるヒンダードアミン系化合物の量については好ましい範囲が存在し、1平方メートル当たり0.1mgから500mgの範囲で含まれていることが好ましく、さらには1平方メートル当たり1mgから300mgの範囲で含まれていることがさらに好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

本発明は、光重合開始剤として有機ホウ素塩が用いられる。有機ホウ素塩として、特に化4で示される有機ホウ素アニオンを有する化合物を用いることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

## 【化4】



## 【 0 0 1 9 】

化4において、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は各々同じであっても異なっても良く、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、複素環基を表す。これらの内で、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ の内の一つがアルキル基であり、他の置換基がアリール基である場合が特に好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

上記の有機ホウ素アニオンは、これと塩を形成するカチオンが同時に存在する。この場合のカチオンとしては、アルカリ金属イオンおよびオニウムイオンが挙げられる。オニウム塩としては、アンモニウム、スルホニウム、ヨードニウムおよびホスホニウム化合物が挙げられる。アルカリ金属イオンおよびオニウム化合

物と有機ホウ素アニオンとの塩を用いる場合には、別に増感色素を添加することで色素が吸収する光の波長範囲での感光性を付与することが行われる。

## 【0021】

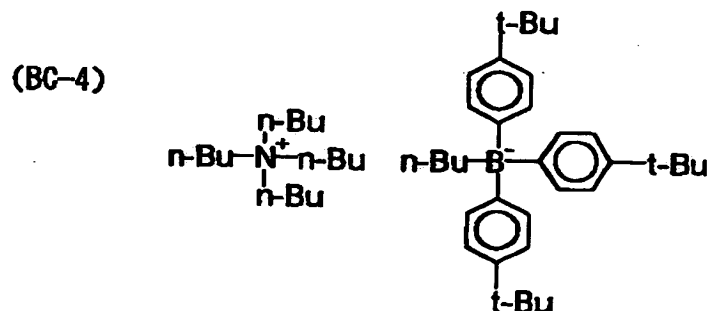
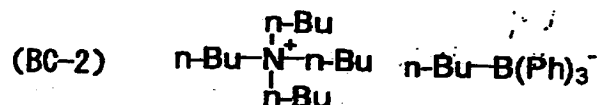
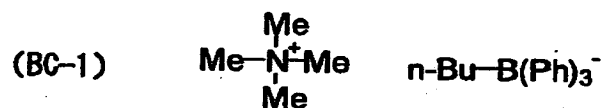
本発明に係わる好ましい様態の一つとして、有機ホウ素塩を380nm～1300nmの波長域に増感する増感色素とともに含む感光性組成物であり、この場合の有機ホウ素塩は可視光から赤外光の波長領域に感光性を示さず、増感色素の添加によって初めてこうした波長領域の光に感光性を示すものである。

## 【0022】

この場合の有機ホウ素塩としては、先に示した化4で表される有機ホウ素アニオンを含む塩であり、塩を形成するカチオンとしてはアルカリ金属イオンおよびオニウム化合物が好ましく使用される。特に好ましい例は、有機ホウ素アニオンとのオニウム塩として、テトラアルキルアンモニウム塩等のアンモニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、トリアリールアルキルホスホニウム塩等のホスホニウム塩が挙げられる。特に好ましい有機ホウ素塩の例を以下に示す。

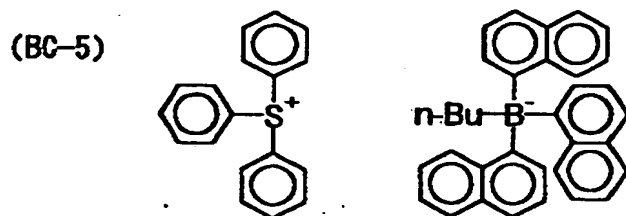
## 【0023】

## 【化5】

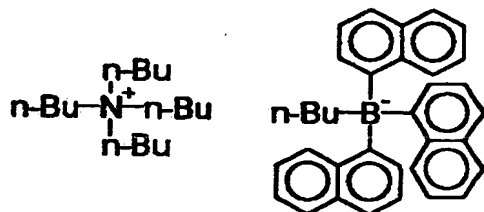


【0024】

【化6】



(BC-6)



【0025】

感光性組成物中に於ける有機ホウ素塩の割合については好ましい範囲が存在し、感光性組成物トータル100重量部において該有機ホウ素塩は0.1重量部から50重量部の範囲で含まれていることが好ましい。

【0026】

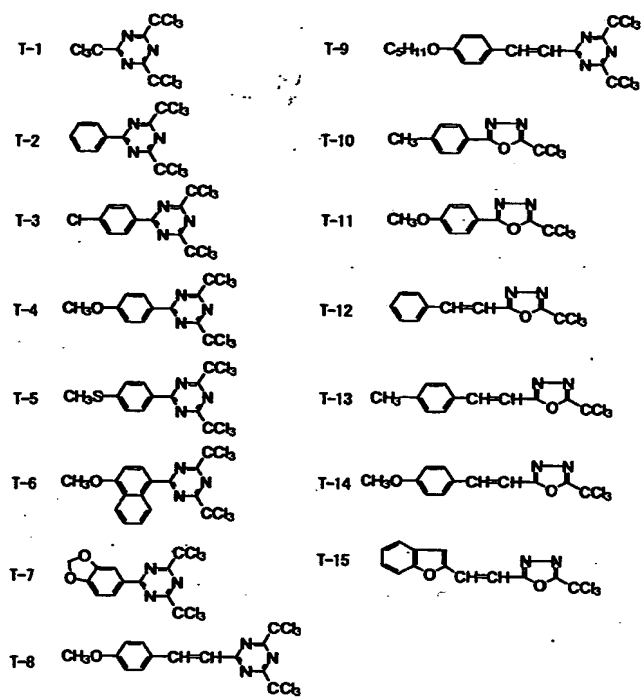
本発明の感光性組成物は、光重合開始剤として上記有機ホウ素塩とともにトリハロアルキル置換化合物を組み合わせる用いるのが好ましい。これらを併用することによって更なる高感度化が実現できる。ここで言うトリハロアルキル置換化合物とは、具体的にはトリクロロメチル基、トリブromoメチル基等のトリハロアルキル基を分子内に少なくとも一個以上有する化合物であり、好ましい例としては、該トリハロアルキル基が含窒素複素環基に結合した化合物としてs-トリアジン誘導体およびオキサジアゾール誘導体が挙げられ、或いは、該トリハロアルキル基がスルホニル基を介して芳香族環或いは含窒素複素環に結合したトリハロアルキルスルホニル化合物が挙げられる。

【0027】

トリハロアルキル置換した含窒素複素環化合物やトリハロアルキルスルホニル化合物の特に好ましい例を以下に示す。

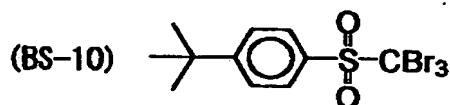
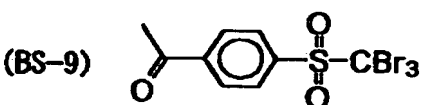
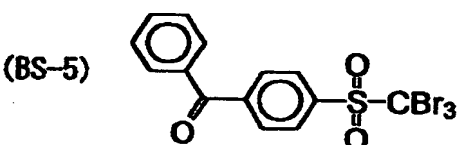
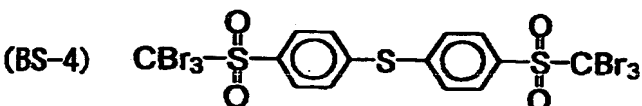
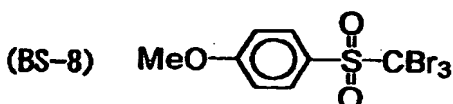
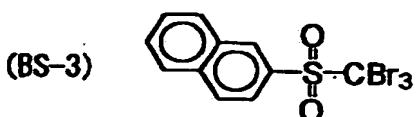
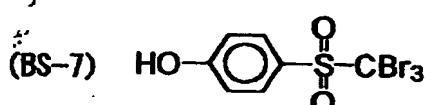
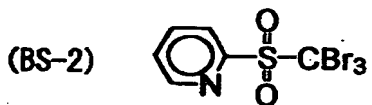
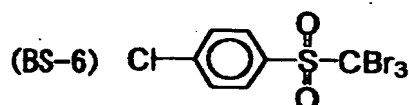
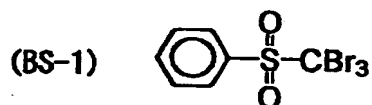
【0028】

【化7】



【0029】

## 【化 8】



## 【0030】

上記したトリハロアルキル置換化合物を併用する場合、有機ホウ素塩に対する割合としては、有機ホウ素塩 1 重量部に対してトリハロアルキル置換化合物は 0.1 重量部から 50 重量部の範囲で含まれていることが好ましい。

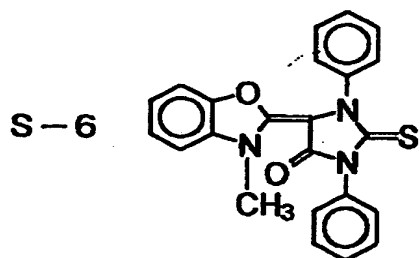
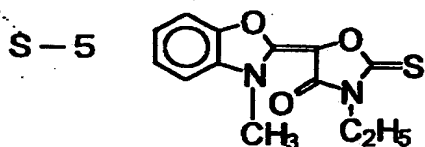
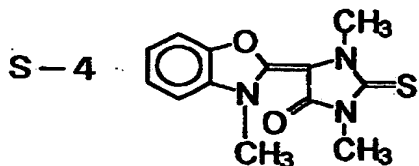
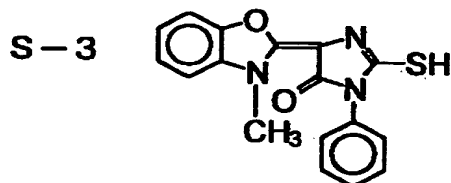
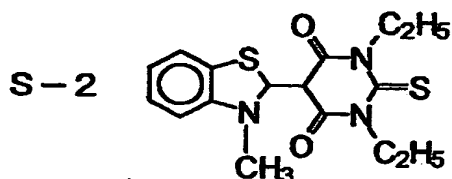
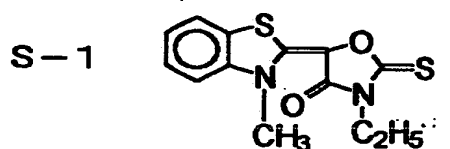
## 【0031】

本発明に係わる増感色素については、380nm～1300nmの波長域において光重合開始剤の分解を増感するものであり、種々のカチオン性色素、アニオン性色素および電荷を有しない中性の色素としてメロシアニン、クマリン、キサントン、チオキサントン、アゾ色素等が使用できる。これらの内で特に好ましい例は、カチオン色素としてのシアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン、メチン、ポリメチン、トリアリールメタン、インドリン、アジン、チアジン、キサントン、オキサジン、アクリジン、ローダミン、およびアザメチン色素から選ばれる色素である。これらのカチオン性色素との組み合わせに於いては特に高感度でか

つ保存性に優れるために好ましく使用される。さらには近年380～410nmの範囲に発振波長を有するバイオレット半導体レーザーを搭載した出力機（プレートセッター）が開発されている。この出力機に対応する高感度である感光系としては増感色素としてピリリウム系化合物やチオピリリウム系化合物を含む系が好ましい。本発明に関わる好ましい増感色素の例を以下に示す。

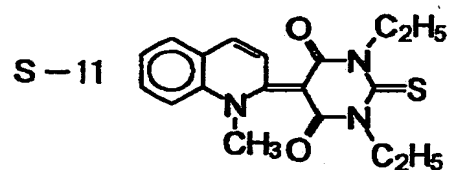
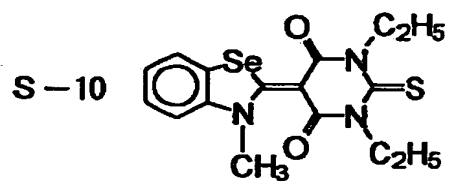
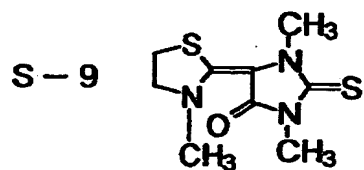
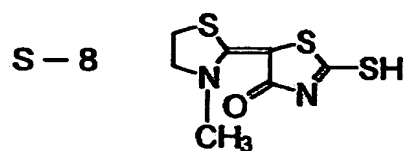
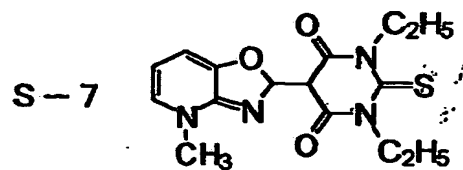
【0032】

【化9】



【0 0 3 3】

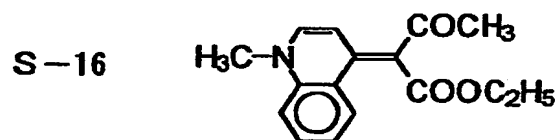
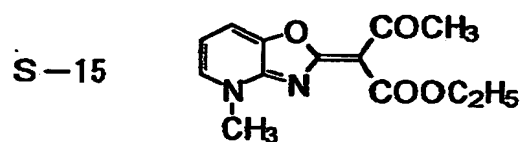
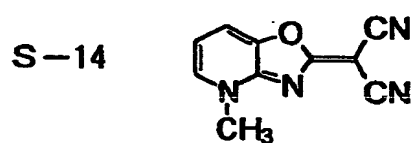
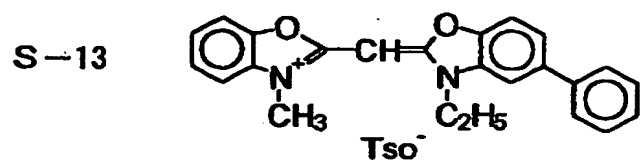
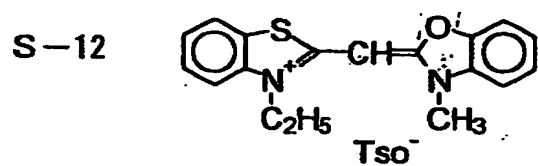
【化 1 0】



【0034】



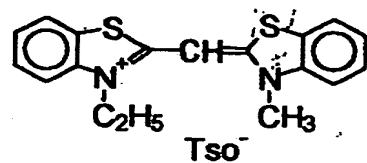
【化 11】



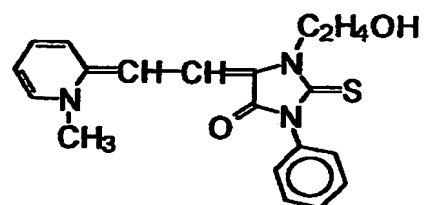
【0035】

【化 12】

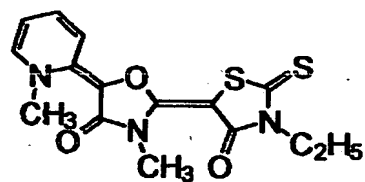
S-17



S-18



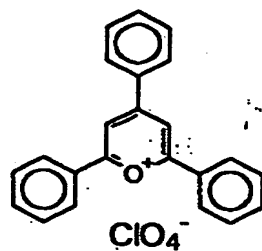
S-19



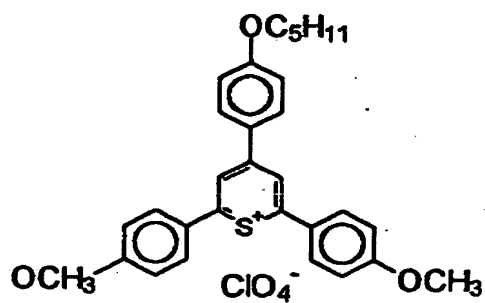
【0036】

【化 13】

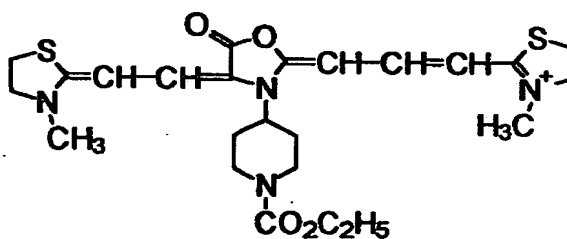
S-20



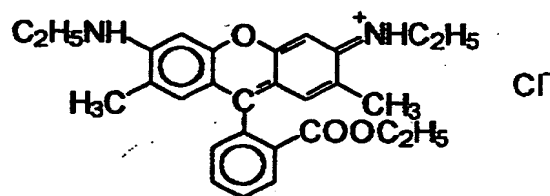
S-21



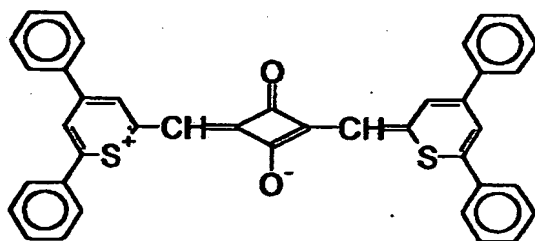
S-22



S-23

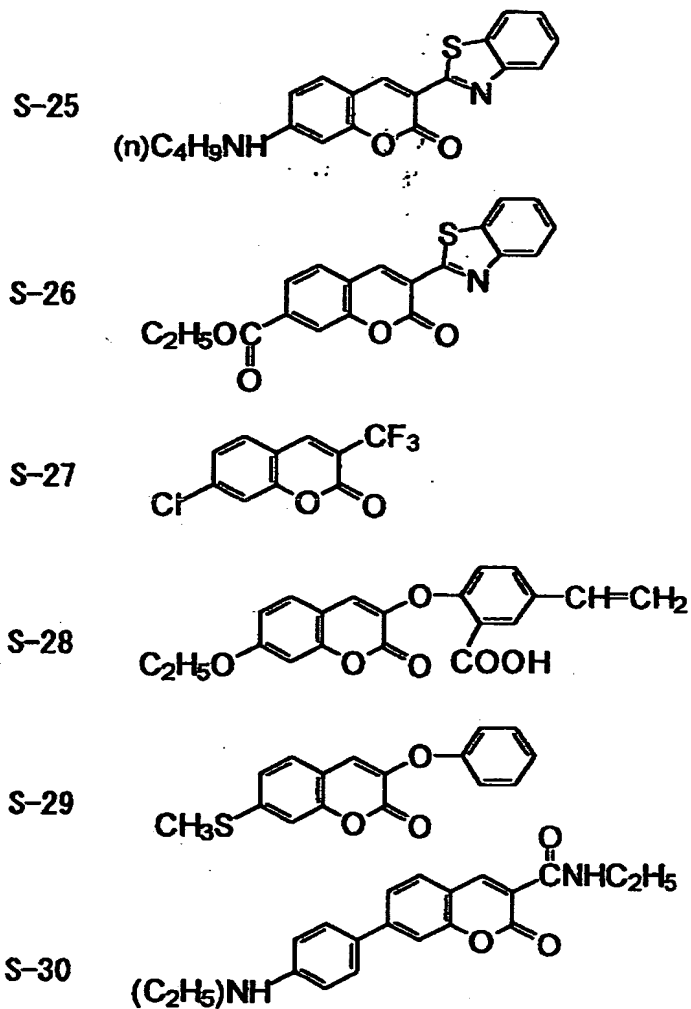


S-24



【0037】

【化 1 4】

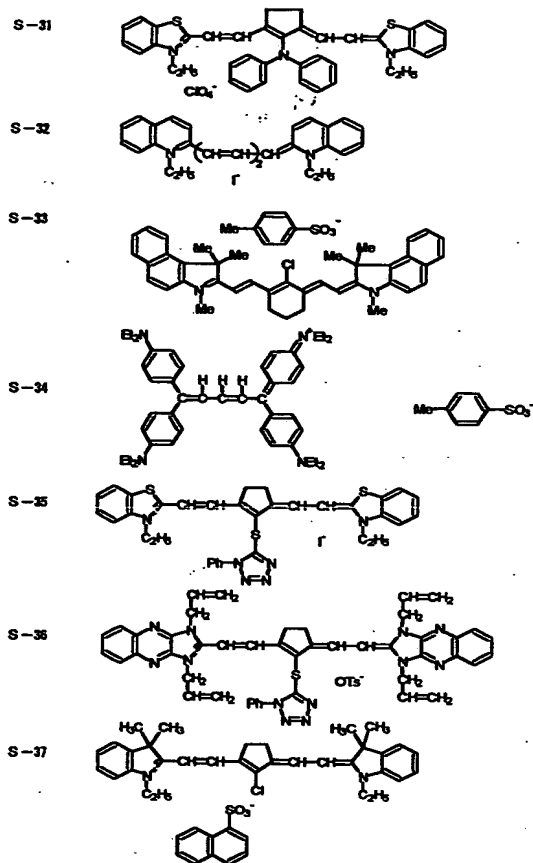


【 0 0 3 8】

上記の増感色素の中で、特に本発明の課題の一つである 750nm 以上の近赤外から赤外光の波長領域の光に感光性を持たせる系に於いては、増感色素としてこうした波長領域に吸収を有することが必要であり、こうした目的で使用される特に好ましい例を以下に示す。

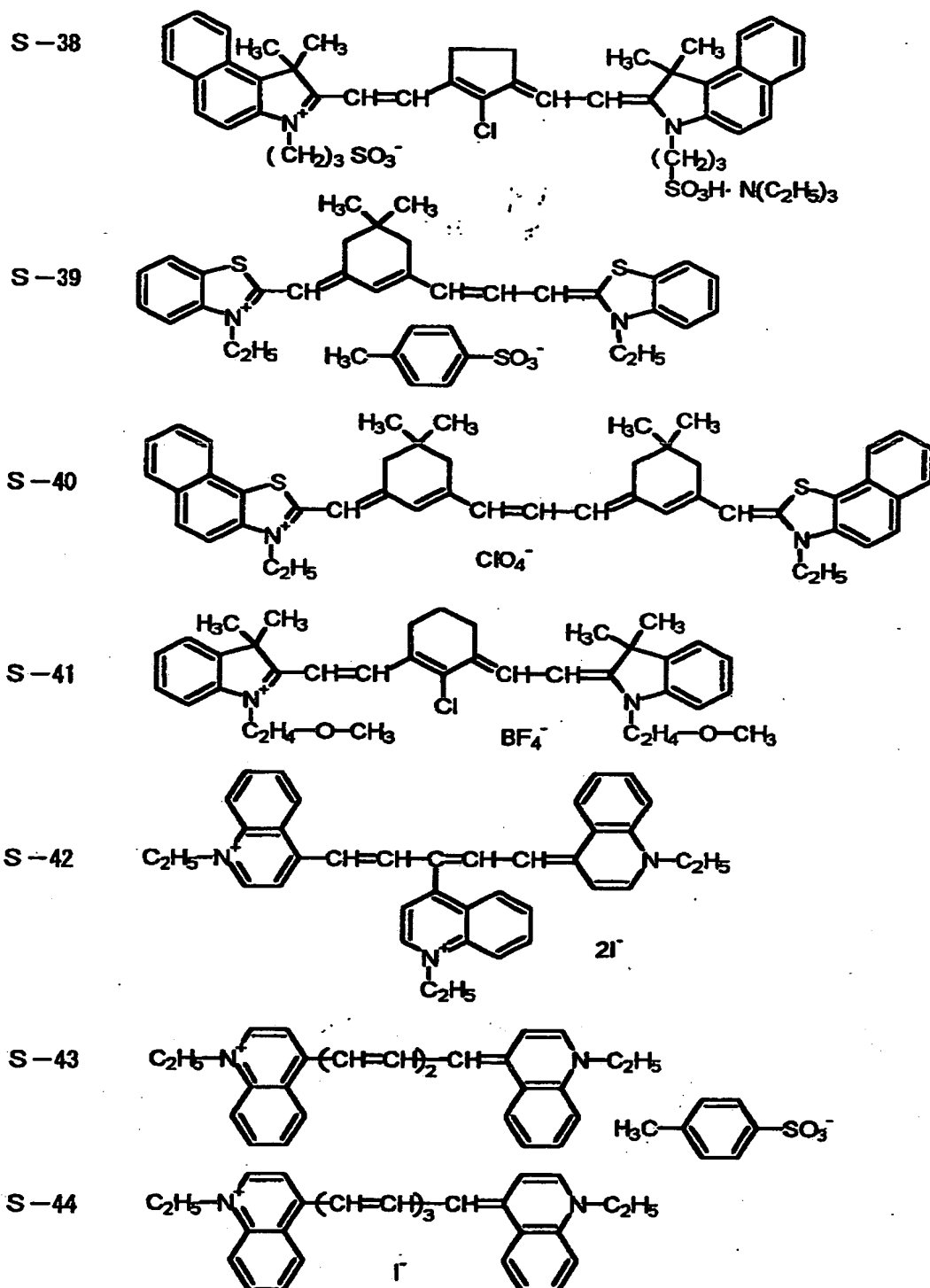
【 0 0 3 9】

【化 15】



【0040】

【化16】



【0041】

上記のような増感色素と光重合開始剤との量的な比率に於いて好ましい範囲が存在する。増感色素1重量部に対して光重合開始剤は0.01重量部から100

重量部の範囲で用いることが好ましく、更に好ましくは光重合開始剤は0.1重量部から50重量部の範囲で使用する事が好ましい。

#### 【0042】

本発明は高分子結着剤として、側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーを用いる。該ポリマーはアルカリ可溶性ポリマーであることが好ましい。この場合において共重合体組成中に含まれるカルボキシル基含有モノマーの割合として、トータル組成100重量%中に於いて5重量%以上99重量%以下であることが好ましく、これ以下の割合では共重合体がアルカリ水溶液に溶解しない場合がある。より好ましくは、共重合体組成中に含まれるカルボキシル基含有モノマーの割合は、トータル組成100重量%中に於いて10重量%以上80重量%以下であり、特に20重量%以上70重量%以下が好ましい。また共重合体組成中に含まれる重合性二重結合を有するモノマーの割合は、トータル組成100重量%中に於いて1重量%以上95重量%以下であることが好ましく、より好ましくは10重量%以上80重量%以下であり、特に20重量%以上75重量%以下が好ましい。

#### 【0043】

上記のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

#### 【0044】

カルボキシル基を有するアルカリ可溶性ポリマーの側鎖に重合性二重結合を導入したポリマーを用いた場合、前述した有機ホウ素塩及びヒンダードアミン系化合物の組み合わせにおいて、高感度なネガ型の感光性組成物を与えることが可能となり、また前述した増感色素との組み合わせにおいて広い波長域での高感度化が実現できるために、各種レーザー光を用いた走査型露光に対応できるようになる。ポリマー側鎖に重合性二重結合を導入する場合のモノマーとしては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレ

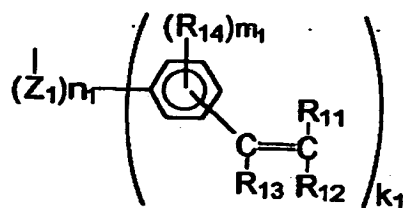
ート、1-プロペニル-アクリレート、1-プロペニル-メタクリレート、 $\beta$ -フェニル-ビニル-メタクリレート、 $\beta$ -フェニル-ビニル-アクリレート、ビニルメタクリルアミド、ビニルアクリルアミド、 $\alpha$ -クロロ-ビニル-メタクリレート、 $\alpha$ -クロロ-ビニル-アクリレート、 $\beta$ -メトキシ-ビニル-メタクリレート、 $\beta$ -メトキシ-ビニル-アクリレート、ビニル-チオ-アクリレート、ビニル-チオ-メタクリレート等が挙げられる。

【0045】

本発明に用いられるポリマーとして特に好ましくは、ビニル基が置換したフェニル基を側鎖に有し、かつカルボキシ基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーである。ビニル基が置換したフェニル基は直接もしくは連結基を介して主鎖と結合したものであり、連結基としては特に限定されず、任意の基、原子またはそれらの複合した基が挙げられる。また、前記フェニル基は置換可能な基もしくは原子で置換されていても良く、また、前記ビニル基はハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等で置換されていても良い。上記した側鎖にビニル基が置換したフェニル基を有する重合体とは、更に詳細には、下記化17で表される基を側鎖に有するものである。

【0046】

【化17】



【0047】

式中、 $Z_1$ は連結基を表し、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、及び $R_{13}$ は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スル



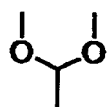
ホ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良い。R<sub>4</sub>は置換可能な基または原子を表す。n<sub>1</sub>は0または1を表し、m<sub>1</sub>は0～4の整数を表し、k<sub>1</sub>は1～4の整数を表す。

## 【0048】

上記一般式について更に詳細に説明する。Z<sub>1</sub>の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-N(R<sub>15</sub>)-、-C(O)-O-、-C(R<sub>16</sub>)=N-、-C(O)-、スルホニル基、複素環基、及び下記化18で表される基等の単独もしくは2以上が複合した基が挙げられる。ここでR<sub>15</sub>及びR<sub>16</sub>は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。更に、上記した連結基には、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

## 【0049】

## 【化18】



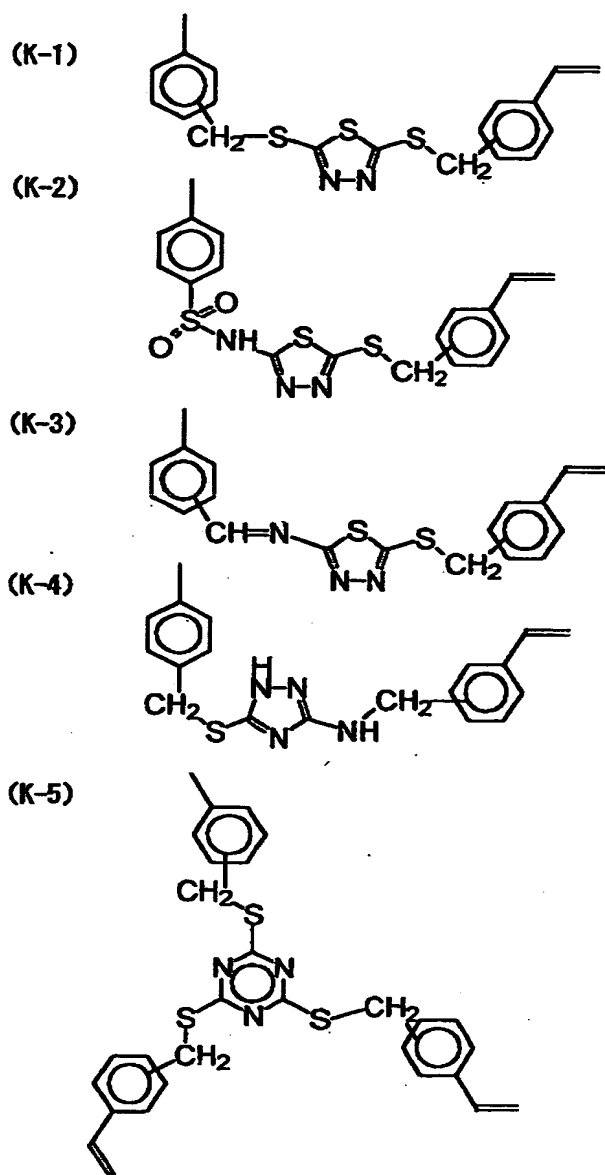
## 【0050】

上記複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、更にこれらの複素環には置換基が結合していても良い。

化17で表される基の例を以下に示すが、これらの例に限定されるものではない。

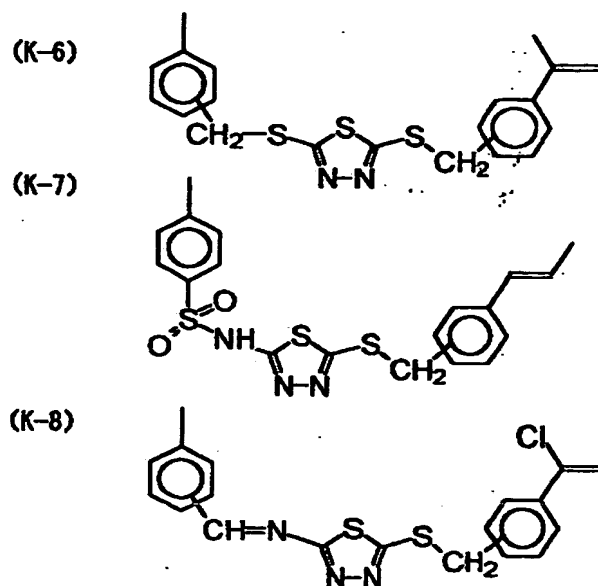
## 【0051】

【化 1 9】



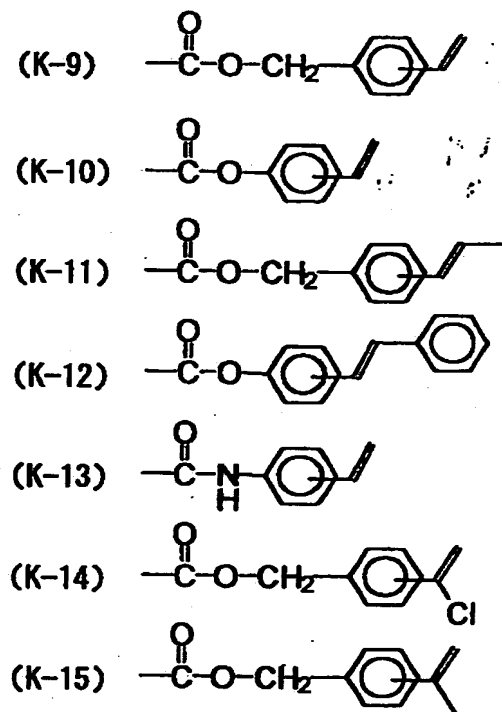
【 0 0 5 2 】

【化 20】



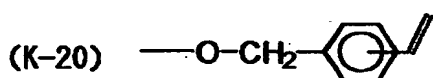
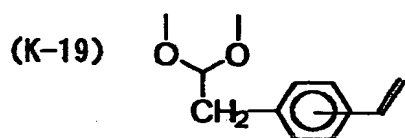
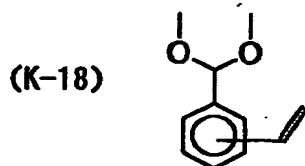
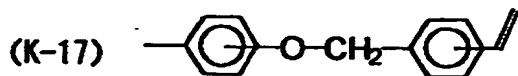
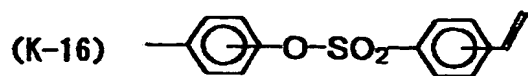
【0053】

【化 21】



【0054】

【化 2 2】



【0055】

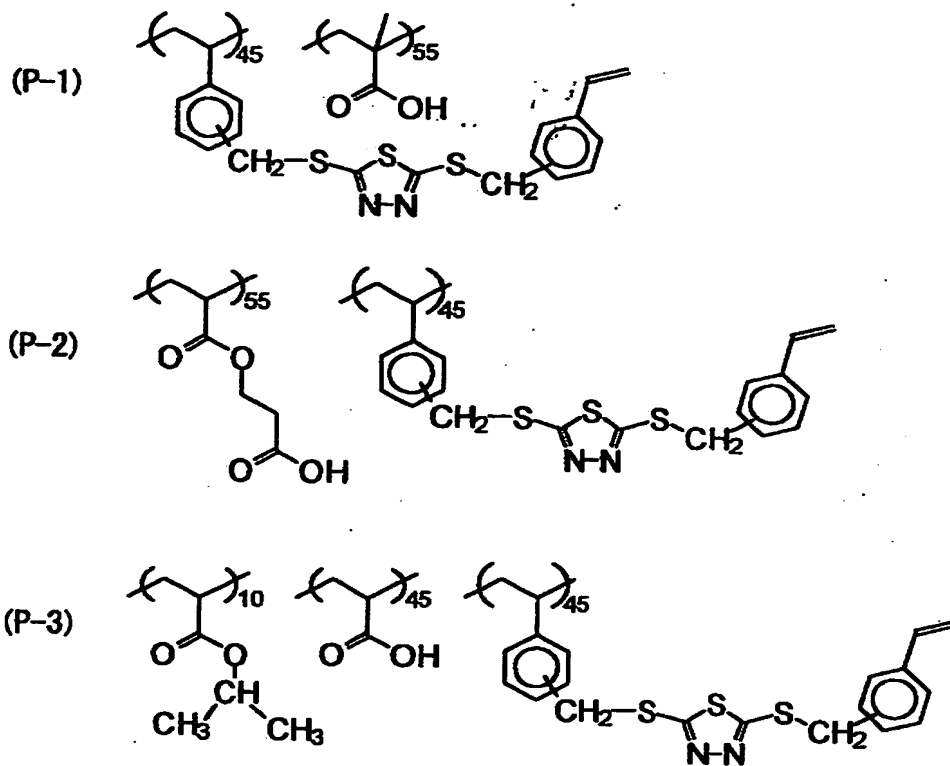
上記化 1 7 で表される基の中には好ましいものが存在する。即ち、 $R_{11}$  及び  $R_{12}$  が水素原子で  $R_{13}$  が水素原子もしくは炭素数 4 以下の低級アルキル基（メチル基、エチル基等）であるものが好ましい。更に、 $Z_1$  の連結基としては複素環を含むものが好ましく、 $k_1$  は 1 または 2 であるものが好ましい。

【0056】

化 1 7 で示される基を有し、かつカルボキシ基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーの例を下記に示す。式中、数字は共重合体トータル組成 100 重量%中に於ける各繰り返し単位の重量%を表す。

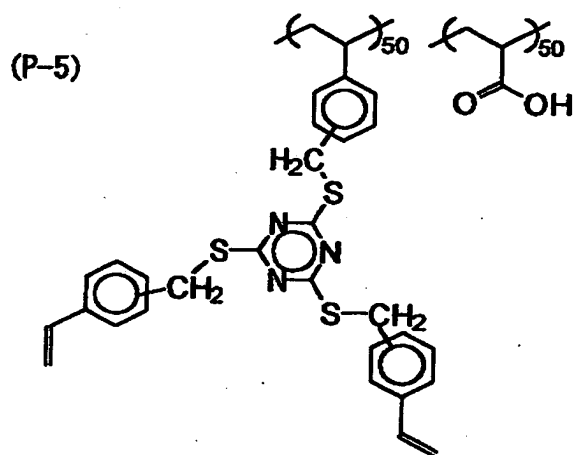
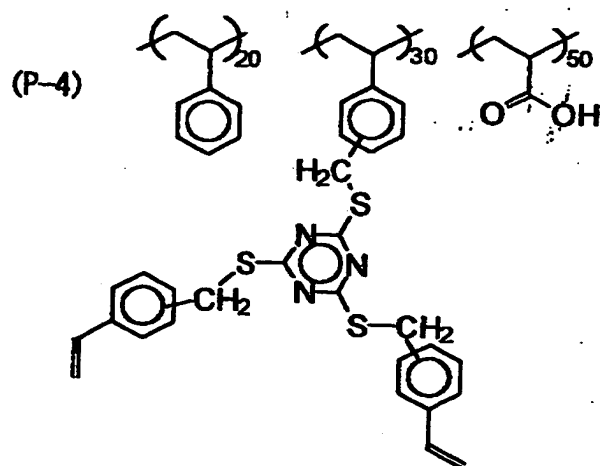
【0057】

【化23】



【0058】

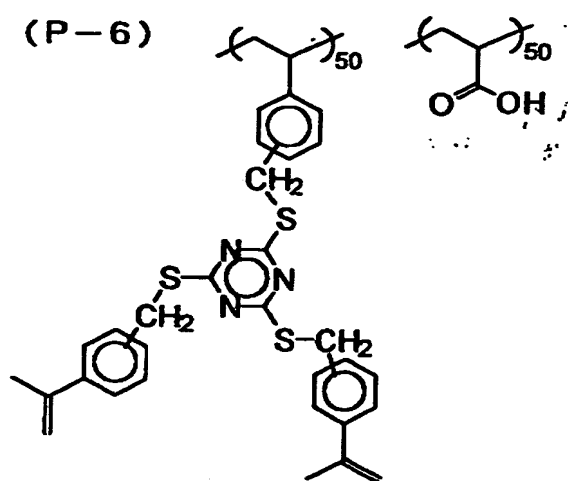
【化 24】



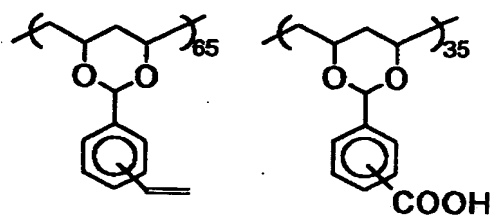
【0059】

【化 25】

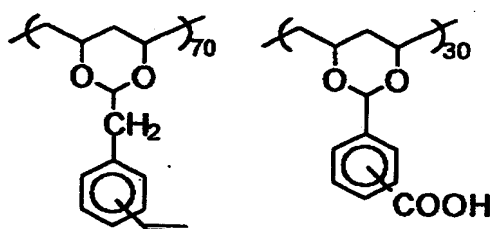
(P-6)



(P-7)

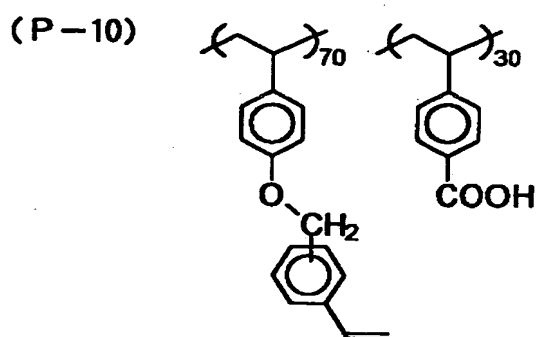
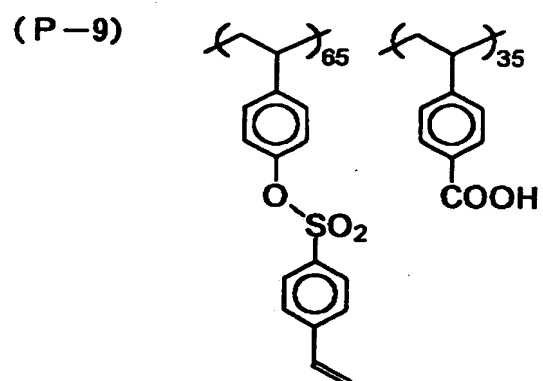


(P-8)



【0060】

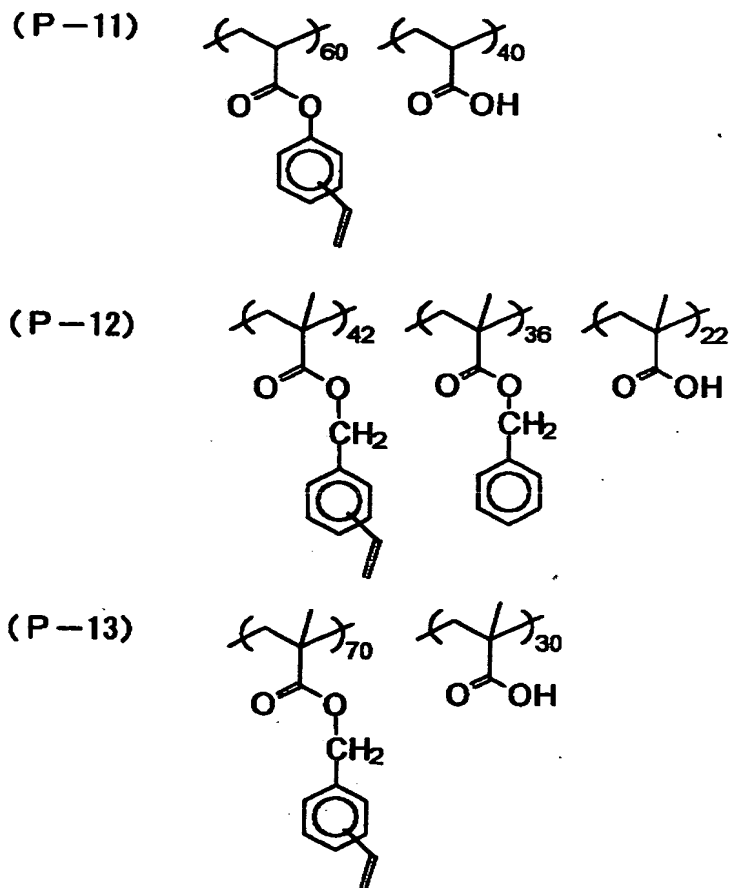
【化 26】



【0061】



【化 27】



【0062】

本発明のポリマーは、更に他のモノマーを共重合体成分として含んでもよい。他のモノマーとしては、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アリールエステル或いはアルキルアリールエステル類、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレン

リコールモノエステル等のアルキレンオキシ基を有するメタクリル酸エステル類、メタクリル酸2-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸2-ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有メタクリル酸エステル類、或いはアクリル酸エステルとしてこれら対応するメタクリル酸エステルと同様の例、或いは、リン酸基を有するモノマーとしてビニルホスホン酸等、或いは、アリルアミン、ジアリルアミン等のアミノ基含有モノマー類、或いは、ビニルスルホン酸およびその塩、アリルスルホン酸およびその塩、メタリルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩等のスルホン酸基を有するモノマー類、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するモノマー類、或いは4級アンモニウム塩基を有するモノマーとして4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド等、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド誘導体、さらにはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、またメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、その他、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート等各種モノマーが挙げられる。

【0063】

本発明に係わるポリマーの分子量については好ましい範囲が存在し、重量平均分子量として1000から100万の範囲にあることが好ましく、さらに5000から50万の範囲にあることがさらに好ましい。

#### 【0064】

上記したような本発明のポリマーとヒンダードアミン系化合物を溶液中で混合すると、難溶性の塩を形成し、沈殿を生成する場合がある。本発明において好ましい両者の比率は、ポリマー1重量部に対してヒンダードアミン系化合物は0.0001重量部から0.5重量部の範囲にあり、更に好ましくは0.001重量部から0.3重量部の範囲である。こうした両者の比率に於いて、互いに濃厚な溶液を使用して両者を混合した場合には各種有機溶剤に不溶な錯塩を形成し、塗工液として使用不可能になる場合がある。しかしながら、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類を添加することで均一に溶解した混合液を容易に作成することが可能である。このようにして調整した混合液を他の加剤とともに加えて塗工液として使用することが可能であり、これを塗布乾燥して作成した感光層は各種有機溶剤に対する耐性が良好であるが、一方でアルカリ性現像液に対しては現像性が良好であるため、露光後にアルカリ水溶液による現像を行った場合に於いて現像性が良好であるとともに、特に平版印刷版として利用した場合に、画像部が各種有機溶剤に対して高い耐性を有するため耐刷力に優れたネガ型の印刷版を与えるために極めて好ましく使用することが出来ることが本発明の特徴の一つである。

#### 【0065】

本発明の感光性組成物は、更にエチレン性不飽和化合物を含有するのが好ましい。これを組み合わせることによって更に高感度が実現でき、また印刷性能に優れた平版印刷版を得ることができる。

#### 【0066】

本発明に係わるエチレン性不飽和化合物としては、分子内に2個以上の重合性二重結合を有する重合性化合物が挙げられる。好ましいエチレン性不飽和化合物の例としては、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレン

グリコールジアクリレート、トリシアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールグリセロールトリアクリレート、グリセロールエポキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリル系モノマーが挙げられる。

## 【0067】

或いは、上記の重合性化合物に代えてラジカル重合性を有するオリゴマーも好ましく使用され、アクリロイル基、メタクリロイル基を導入した各種オリゴマーとしてポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等も同様に使用されるが、これらもエチレン性不飽和化合物として同様に好ましく用いることが出来る。

## 【0068】

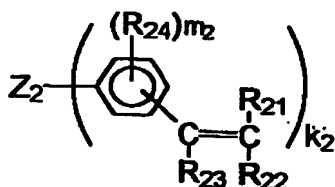
エチレン性不飽和化合物として、更に好ましい態様は、分子内にビニル基が置換したフェニル基を2個以上を有する重合性化合物が挙げられる。該化合物を使用した場合に於いて、発生するラジカルにより生成するスチリルラジカル同士の再結合により効果的に架橋を行うため、高感度のネガ型感光材料を作成する上で極めて好ましい。

## 【0069】

分子内にビニル基が置換したフェニル基を2個以上有する重合性化合物は、代表的には下記一般式で表される。

## 【0070】

## 【化28】



## 【0071】

式中、 $\text{Z}_2$ は連結基を表し、 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$ 及び $\text{R}_{23}$ は、水素原子、ハロゲン原子

、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良い。 $R_{24}$ は置換可能な基または原子を表す。 $m_2$ は0～4の整数を表し、 $k_2$ は2以上の整数を表す。

## 【0072】

更に詳細に説明する。 $Z_2$ の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-N(R_{25})-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(R_{26})=N-$ 、 $-C(O)-$ 、スルホニル基、複素環基等の単独もしくは2以上が複合した基が挙げられる。ここで $R_{25}$ 及び $R_{26}$ は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。更に、上記した連結基には、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

## 【0073】

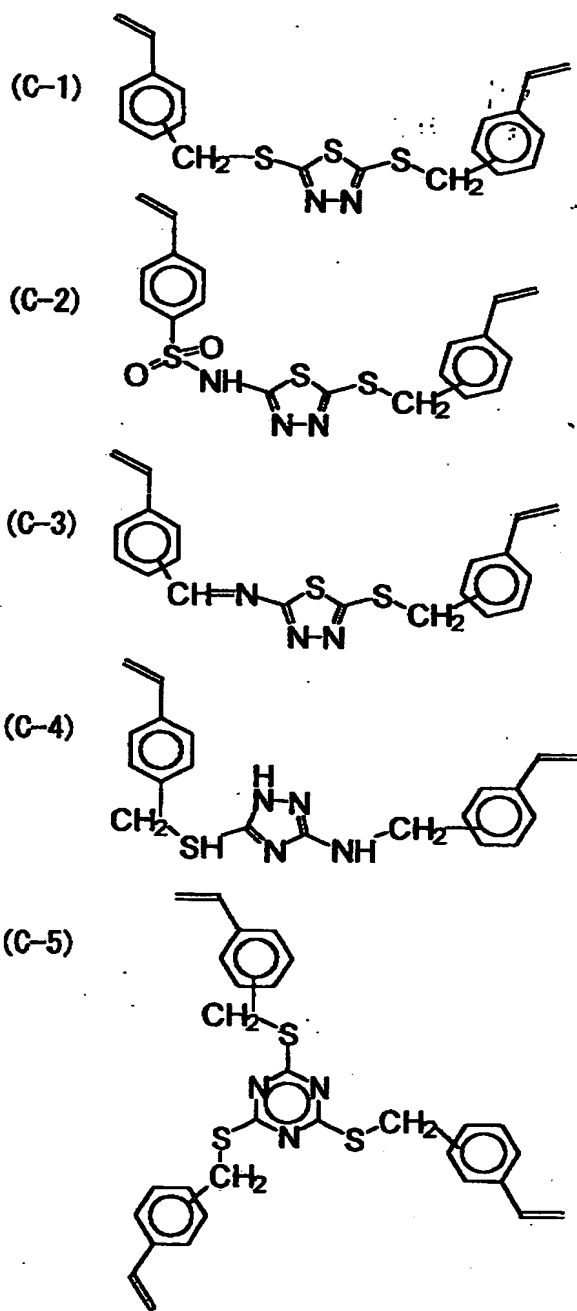
上記複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンソトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、これらには置換基が結合していても良い。

## 【0074】

上記化28で表される化合物の中でも好ましい化合物が存在する。即ち、 $R_{21}$ 及び $R_{22}$ は水素原子で $R_{23}$ は水素原子もしくは炭素数4以下の低級アルキル基（メチル基、エチル基等）で、 $k_2$ は2～10の化合物が好ましい。以下に化28で表される化合物の具体例を示すが、これらの例に限定されるものではない。

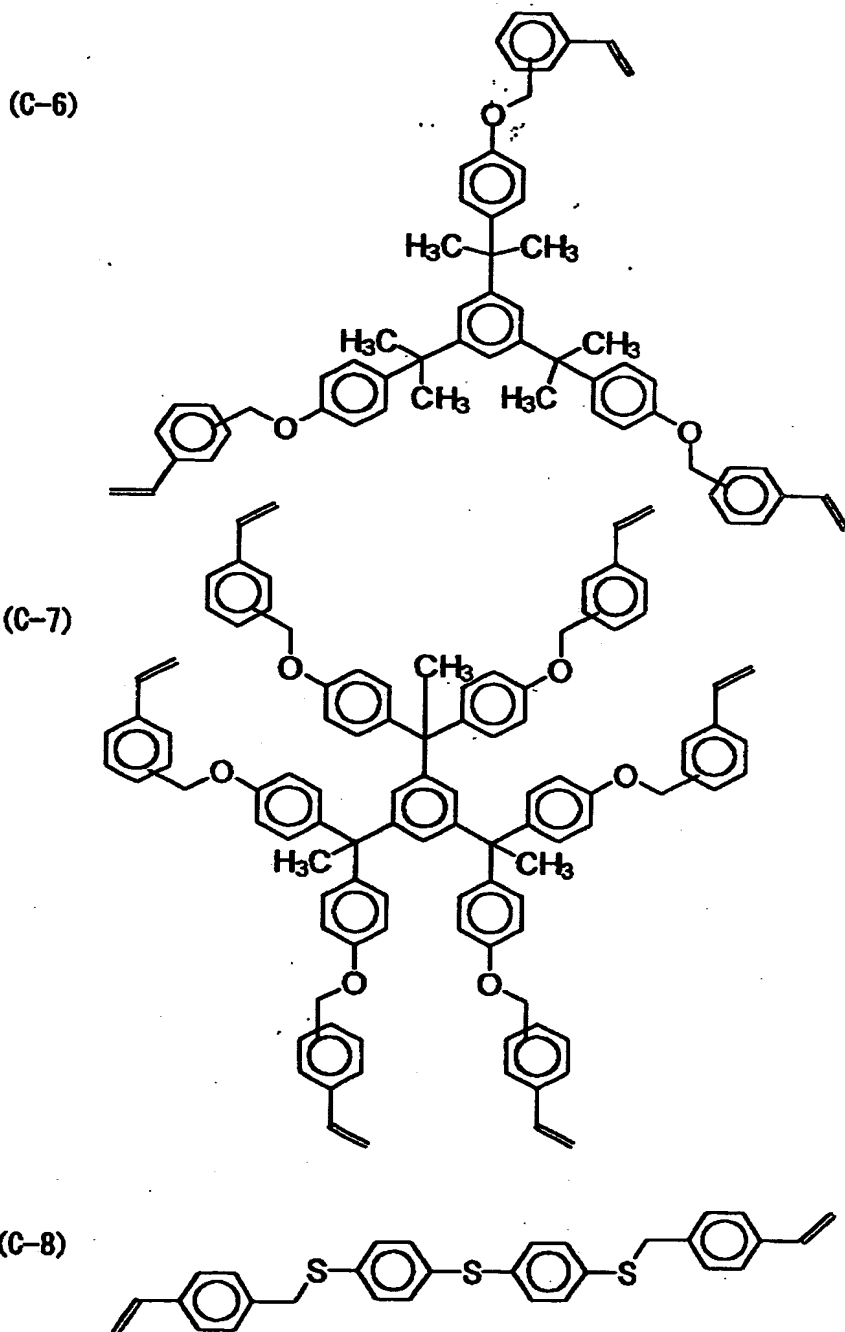
## 【0075】

【化 29】



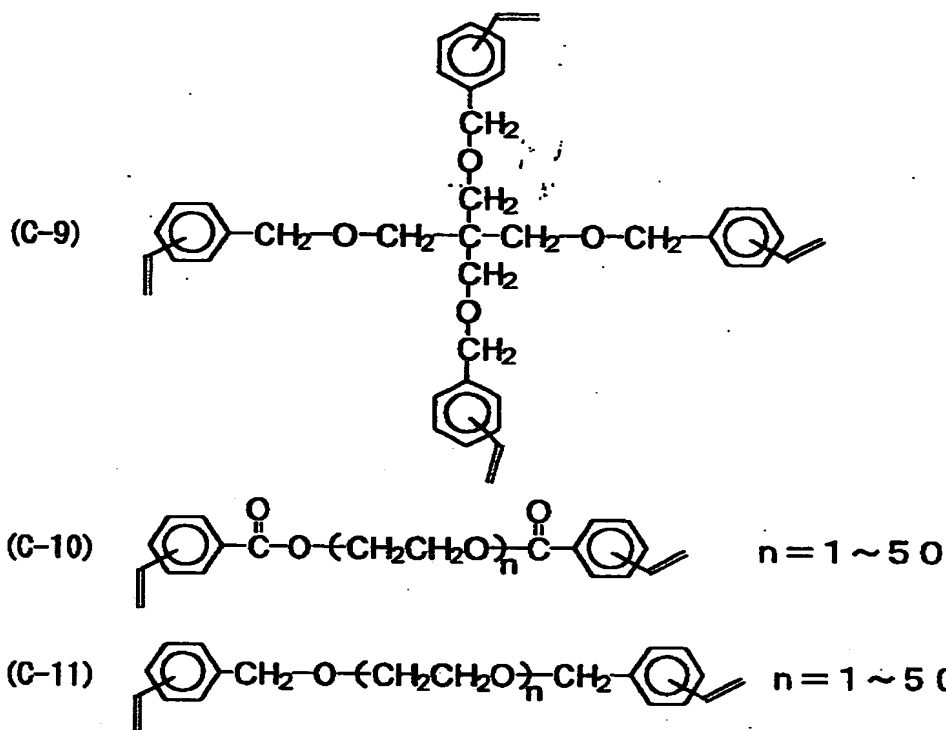
【0076】

【化 30】



【0077】

【化 3 1】



【 0 0 7 8 】

上記のようなエチレン性不飽和化合物が感光性組成物中に占める割合に関しては好ましい範囲が存在し、全感光性組成物 1 0 0 重量部中においてエチレン性不飽和化合物は 1 重量部から 6 0 重量部の範囲で含まれることが好ましく、さらに 5 重量部から 5 0 重量部の範囲で含まれることが特に好ましい。

【 0 0 7 9 】

上記に述べたポリマー錯塩中に光重合開始剤および増感色素、エチレン性不飽和化合物が含まれる感光性組成物に於いて、該ポリマー錯塩をマトリックスとしてこうした加剤が均一に分散されており、恐らくは加剤の拡散を防止するためと推測されるが、本発明の特徴の一つとして感光性組成物の保存安定性が格段に向上することが挙げられる。

【 0 0 8 0 】

本発明の感光性組成物は、空気中の酸素の影響を受けることなく光照射により直ちに硬化し、現像液に不溶性となることから、感光層上にオーバー層を設ける必要が無く、また露光後に何ら加熱処理を行うことなく、良好に現像および印刷



を行うことが出来るという利点も併せ持つ。

【0081】

感光性組成物を構成する他の要素として重合禁止剤の添加も好ましく行うことが出来る。例えば、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく使用され、ハイドロキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、カテコール、t-ブチルカテコール、2-ナフトール、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール等のキノン系及びフェノール系化合物、特開平6-161097号、同平10-260529号公報等に記載のN-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩（例えば、セリウム、アルミニウム、アンモニウム等の塩）等が挙げられる。これらの重合禁止剤と先に述べたエチレン性不飽和化合物との好ましい割合は、エチレン性不飽和化合物1重量部に対して0.001から0.1重量部の範囲で使用することが好ましい。

【0082】

感光性組成物を構成する他の要素として着色剤の添加も好ましく行うことが出来る。着色剤としては露光および現像処理後に於いて画像部の視認性を高める目的で使用されるものであり、カーボンブラック、フタロシアニン系色素、トリアリールメタン系色素、アントラキノ系色素、アゾ系色素等の各種の色素および顔料を使用することが出来、バインダー1重量部に対して0.005重量部から0.5重量部の範囲で好ましく添加することが出来る。

【0083】

感光性組成物を構成する要素については上述の要素以外にも種々の目的で他の要素を追加して含有することも出来る。例えば感光性組成物のブロッキングを防止する目的もしくは現像後の画像のシャープネス性を向上させる等の目的で無機物微粒子あるいは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。

【0084】

平版印刷版材料として使用する場合の感光層自体の厚みに関しては、支持体上に0.5ミクロンから10ミクロンの範囲の乾燥厚みで形成することが好ましく、さらに1ミクロンから5ミクロンの範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。感光層は上述の3つの要素を混合した溶液を作成し、

公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。支持体については、例えばフィルムやポリエチレン被覆紙を使用しても良いが、より好ましい支持体は、研磨され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板である。

#### 【0085】

上記のようにして支持体上に形成された感光層を有する材料を印刷版として使用するためには、これに密着露光あるいはレーザー走査露光を行い、露光された部分が架橋することでアルカリ性現像液に対する溶解性が低下することから、後述するアルカリ性現像液により未露光部を溶出することでパターン形成が行われる。

#### 【0086】

本発明に係わるレーザー走査露光に使用する特に好ましいレーザー光源は、近赤外領域に発振波長を有するレーザーであり、各種半導体レーザー、YAGレーザーやガラスレーザー等の固体レーザーが最も好ましい。

#### 【0087】

アルカリ性現像液としては、本発明に係わる重合体を溶解する液で有れば特に制限は無いが、好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド等のようなアルカリ性化合物を溶解した水性現像液が良好に未露光部を選択的に溶解し、下方の支持体表面を露出出来るため極めて好ましい。さらには、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ベンジルアルコール等の各種アルコール類をアルカリ性現像液中に添加することも好ましく行われる。こうしたアルカリ性現像液を用いて現像処理を行った後に、アラビアゴム等を使用して通常のガム引きが好ましく行われる。

#### 【0088】

##### 【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、効果はもとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。実施例中の部は重量部を示す。

【0089】

実施例 1

下記の処方による感光性組成液を作成し、ワイアバーを用いて、厚みが0.24mmの砂目立て処理および陽極酸化処理を施したアルミ板上に乾燥膜厚が3ミクロンになるよう塗設し、感光性組成物が塗布された試料（比較例1）を作成した。

【0090】

＜感光性組成液＞

アルカリ可溶性ポリマーの10%ジオキサン溶液	100重量部
アクリルメタクリレート(70重量%)とメタクリル酸(30重量%)の共重合体	
エチレン性不飽和化合物として	5重量部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	
光重合開始剤	3重量部
増感色素として(S-34)	0.3重量部
化合物A	1重量部
重合禁止剤として、2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール	0.1重量部
溶媒として	
1,3-ジオキソラン	20重量部
シクロヘキサノン	20重量部

【0091】

上記感光性組成液の光重合開始剤と化合物Aを表1のように変化して、それぞれの感光材料を作製した。

【0092】

上記のようにして作製した感光材料について、830nm半導体レーザーを搭載した外面ドラム方式プレートセッター（大日本スクリーン製造株式会社製PTR4000）を使用して、ドラム回転速度600～1000rpmでレーザー照射エネルギーを種々変化させて露光試験を行った。露光後に自動現像機として大日本スクリーン製造株式会社製PS版用自動現像機PD-912を使用し、現像液としてケイ酸カリウムを2重量%および水酸化カリウム1.5重量%および

ベンジルアルコールを 1 重量%溶解した現像液を使用して 3 0℃の液温で 2 0 秒間現像を行なった。現像後に、解像度パターンが明瞭にアルミ板上に形成されるための最小露光エネルギーを感光材料の感度とし、 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の単位で表示した（数値が小さいほど感度が高いことを表す）。結果を表 1 にまとめた。

【 0 0 9 3 】

【表 1】

感光材料	光重合開始剤	化合物 A	感度	備考
1	BC-6	なし	>600	比較例
2	BC-6	A-1	>600	比較例
3	BC-6	A-2	>600	比較例
4	BC-6	A-3	>600	比較例
5	BC-6	HA-5	300	本発明
6	BC-2	HA-8	350	本発明
7	T-4	HA-5	>600	比較例
8	BS-1	HA-5	>600	比較例
9	PI-1	HA-5	>600	比較例
1 0	PI-2	HA-5	>600	比較例
1 1	PI-3	HA-5	>600	比較例

【 0 0 9 4 】

表 1 中、

PI-1; 2-(2'-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体

PI-2; 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

PI-3; 2-メルカプトベンゾチアゾール

A-1; 3-アミノ-1,2,4-トリアゾール

A-2; N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミン

A-3; 2-t-ブチル-4-メチルフェノール

【 0 0 9 5 】

更に、比較例として、表 1 の感光材料 5 の組成物のポリマーを、フェノール樹脂（昭和高分子社製のショウノール B R M - 5 6 5 ; メタクレゾールとホルマリンの縮合体、平均重合度 2 1 ~ 2 9 ）、あるいはポリビニルフェノール（丸善石油化学社製のマルカリンカー S - 2 P ; 重量平均分子量 4 9 0 0 ）に代えた以外は感光材料 5 と全く同様にして感光材料 1 2 及び 1 3 を作製した。

【 0 0 9 6 】

上記比較の感光材料 1 2 、 1 3 について、上記と同様にして感度を求めたところ、両者とも  $6 0 0 \text{ m J } / \text{ c m }^2$  以上であった。

上記結果から、本発明の感光性組成物は感度が著しく増大することが分かる。

【 0 0 9 7 】

実施例 2

実施例 1 の感光材料 5 の組成物のポリマーを、P - 1 あるいは P - 7 に代えた以外は感光材料 5 と同様にして本発明の感光材料 1 4 、 1 5 を作製し、実施例 1 と同様に感度を評価したところ、感光材料 1 4 は  $1 5 0 \text{ m J } / \text{ c m }^2$ 、感光材料 1 5 は  $2 0 0 \text{ m J } / \text{ c m }^2$  であった。

【 0 0 9 8 】

実施例 3

実施例 1 の感光材料 5 の組成物のポリマーを P - 1 に代え、更にエチレン性不飽和化合物を C - 5 に代えた以外は感光材料 5 と同様にして本発明の感光材料 1 6 を作製し、実施例 1 と同様に感度を評価したところ、 $1 0 0 \text{ m J } / \text{ c m }^2$  であった。

【 0 0 9 9 】

実施例 4

実施例 1 の感光材料 5 の組成物のポリマーを P - 1 に代え、エチレン性不飽和化合物を C - 5 に代え、更に光重合開始剤を B C - 6 （ 2 重量部）と B S - 2 （ 1 重量部）の併用系に代えた以外は感光材料 5 と同様にして本発明の感光材料 1 7 を作製した。また、上記感光材料 1 7 の光重合開始剤を B C - 6 （ 2 重量部）と T - 4 （ 1 重量部）の併用系に代えた本発明の感光材料 1 8 を作製した。これ

らの感光材料について実施例 1 と同様に感度を評価したところ、両者とも  $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

#### 【0100】

##### 実施例 5

上記実施例で作製した感光材料 1 ～ 18 について、 $40^\circ\text{C}$  で 10 日間加温保管した後、実施例 1 に準じてレーザー露光、現像処理して平版印刷版を作製した。これらの平版印刷版について、通常のオフセット印刷機を使用して印刷試験を行い、非画像部の地汚れの有無および耐刷性を評価した。地汚れの有無については、印刷開始から 1000 枚まで印刷を行った際に、印刷物上の白地部分がインキにより地汚れを起こしているか否かにより判定を行った。また、耐刷性は印刷画質が変化しない最大の印刷枚数で評価を行った。その結果は、本発明の平版印刷版は、いずれも地汚れがなく、10 万枚以上の印刷が可能であったが、比較の平版印刷版はいずれも地汚れが発生し、印刷も 5 万枚以下であった。

#### 【0101】

##### 実施例 6

上記実施例の本発明の感光材料 14 ～ 18 の組成物中の増感色素を S-20 (0.5 重量部) に代える以外同様にして、上記感光材料 14 ～ 18 に対応する感光材料 14a ～ 18a の感光材料を作製した。これらの感光材料をバイオレットレーザーダイオード搭載出力機; ESCHER GRAD 社製イメージセッター Cobalt8CTP (発振波長  $405 \text{ nm}$ 、出力  $30 \text{ mW}$ ) を使用して露光試験を行った。露光後、実施例 1 と同じアルカリ性現像液で現像を行い、10 ミクロンの細線が明瞭にアルミ板上に形成されるかどうかを評価したところ、いずれの感光材料も 10 ミクロンの細線が明瞭に形成されていた。

#### 【0102】

##### 【発明の効果】

上記実施例より明らかなように、本発明の感光性組成物を用いることによって、高感度でかつ広い波長域の走査露光 (レーザー露光) に対応できるネガ型感光材料が実現できる。また、本発明の感光性組成物は平版印刷版に好適であり、保管経時後の地汚れがなく、高耐刷力の平版印刷版を与える。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、十分な感度を有する感光性組成物を提供する。本発明の他の目的は、高感度でかつ保存経時後の地汚れの発生のない平版印刷版を提供する。

【解決手段】 側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマー、有機ホウ素塩、及びヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005980]

1. 変更年月日 2000年11月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号  
氏 名 三菱製紙株式会社